

411,12 049

PATENTANWÄLTE
PROF.DR.DR.J.REITSTÖTTER
DR.ING. W. BÜNTE
DR. K. G. LÖSCH
D-8 MÜNCHEN 13, BAUERSTR. 22

STOLLLACK AKTIENGESELLSCHAFT
IN GUNTRAMSDORF, ÖSTERREICH

Wärmehärtbares Überzugsmittel

Die Erfindung betrifft ein wärmehärtbares Überzugs-
mittel, das als Emballagenlack verwendbar ist, ins-
besondere Dosen- oder Tubeninnenlack für schwefelab-
spaltende Füllgüter, enthaltend ein Bindemittelsystem
sowie gegebenenfalls ein Lösungsmittel und bzw. oder
übliche Zusatzstoffe, z.B. Gleitmittel, Pigmente und
Verlaufsmittel.

Bei Emballagenlacken, die zum Innenanstrich von Tüben
oder von Konservendosen aus Weißblech, insbesondere
Lebensmittelkonserven, verwendet werden, müssen be-
sonders hohe Anforderungen hinsichtlich Schwefel-
festigkeit und Tiefziehfestigkeit gestellt werden.
Bei der Sterilisation von proteinhaltigen Lebensmit-
teln entstehen nämlich, bedingt durch den dabei ein-
tretenden thermischen Abbau, verschiedene schwefel-
hältige Spaltprodukte, vor allem Mercaptane und
Schwefelwasserstoff.

2

Vird nun eine solche Sterilisation in einer weißblech-verpackung durchgeführt, so reagiert das an der Oberfläche des Weißblechs befindliche Zinn mit den schwefel-hältigen Abbauprodukten unter Bildung von Zinnsulfid, das sich optisch durch eine sogenannte "Marmorierung" bemerkbar macht. Durch diese Sulfidbildung erhält die Innenfläche der Dose ein braun-bläuliches Aussehen. Nimmt die Einwirkungsdauer der schwefelhältigen Spaltprodukte zu, so kann dies auch zur Bildung von Eisen-sulfid führen, das an der Innenfläche der Konserve schwarze Flecken bildet und auch das Füllgut verflecken kann.

Um sowohl die Innenfläche der Dosen als auch ihren Inhalt gegen solche Sulfurierungserscheinungen zu schützen, wird auf das Weißblech eine Lackschicht aufgetragen. Die hierfür allgemein verwendeten Lacktypen lassen sich in pigmentierte und nichtpigmentierte unterteilen.

Die pigmentierten Lacktypen enthalten einen Füllstoff, der die schwefelhältigen Abbauprodukte chemisch bindet oder der das gebildete Zinnsulfid optisch verdeckt. Durch Zusatz eines solchen Füllstoffes werden jedoch die mechanischen Eigenschaften des aufgebrachten Lack-filmes sowie dessen chemische Resistenz wesentlich verschlechtert.

Die bekannten nichtpigmentierten Lacktypen, z.B. Epoxy-phenol-, Epoxyharnstoff-Formaldehyd- oder Polybutadien-Lacke, können einen Durchtritt der schwefelhältigen Abbauprodukte, d.h. die Bildung von Zinnsulfid, nicht in befriedigender Weise gewährleisten, z.B. an nach der Lackierung verformten Blechteilen, wie Deckelsicken, Falzkanten und tiefgezogenen Dosenteilen.

3

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Überzugsmittel zu schaffen, das besonders gute Tiefzugeigenschaften aufweist und die vorerwähnten Sulfurierungserscheinungen vermeidet. Diese Aufgabe wird bei einem Überzugsmittel der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Bindemittelsystem 50 bis 95 Gew.% eines wärmehärtbaren reaktionsfähigen Phenolformaldehydkondensationsproduktes, das gegebenenfalls veräthert ist, und 50 bis 5 Gew.% eines höhermolekularen Polyesters vom Alkydharztyp mit funktionellen Hydroxylgruppen, hergestellt durch Kondensation von aliphatischen organischen zwei- oder mehrbasischen Säuren mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, z.B. Adipin- oder Sebacinsäure, gegebenenfalls mit einem Anteil von Phthalsäure und bzw. oder Fettsäure, und zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, enthält.

Die Funktionsweise dieses Bindemittelsystems besteht darin, daß die bei der Sterilisation des Füllgutes freiwerdenden schwefelhaltigen Abbauprodukte den eingearbeiteten Überzugs- bzw. Lackfilm nicht durchwandern können, wodurch auch eine Bildung von Zinn-, bzw. Eisensulfid vermieden wird. Dieser Effekt wird wahrscheinlich durch eine besondere günstige geometrische Anordnung der Atome innerhalb der Bindemittel-Moleköl erzielt.

Diese erfindungsgemäße Alkyd-Polyester-Phenolharzkombination besitzt abgesehen von der Schwefelfestigkeit auch die besonderen Vorteile, daß sie im unvernetzten Zustand - also vor dem Einbrennen - in den gebräuchlichen Lack-Lösungsmitteln gut löslich ist, daß mit ihr Be- schichtungsmittel mit hohem Festkörpergehalt, z.B. 50 Gew.%, bei niedriger Viskosität hergestellt werden können und daß derartige Beschichtungsmittel leicht in üblicher Weise, z.B. durch Walzen oder Spritzen, auf das zu beschichtende Metall aufgebracht werden können. Weitere Vorteile bestehen darin, daß der nach dem Einbrennen, z.B. 15 Minuten bei 200° C., gebildete Überzugsfilm physiologisch

- 4 -

209853 / 1031

4

unbedenklich, sterilisationsfest und geschmacksfrei ist und sich durch hohe chemische Resistenz sowie Tieffziehfähigkeit auszeichnet. Schließlich ist auch der für die Herstellung und den Transport des erfundungsgemäßen Überzugsmittels erforderliche Aufwand geringer, da das verwendete Bindemittelsystem weniger Lösungsmittel und daher auch weniger Transportbehälter erfordert.

Bei der praktischen Ausführung der Erfindung ist es günstig, wenn das Bindemittelsystem 70 bis 90 Gew.% Phenolformaldehydkondensationsprodukte und 30 bis 10 Gew.% höhermolekularen Polyester vom Alkydharztyp mit funktionellen Hydroxylgruppen enthält.

Die Eigenschaften des erfundungsgemäßen Überzugsmittels können durch übliche Zusatzstoffe, beispielsweise Katalysatoren, z.B. Zinkoktoat, Verlaufsmittel, z.B. Polyvinylbutyral, Kraterverhindernde Mittel und Gleitmittel, z.B. Polyäthylen, gegebenenfalls weiter verbessert werden. Zur Erhöhung der Kratzfestigkeit ist z.B. ein Zusatz von Polyvinylbutyral günstig.

Die Erfindung wird im folgenden an Hand von Beispielen erläutert.

Beispiel 1:

70 Gew.-Teile wärmehärtbares Phenolformaldehydkondensationsprodukt, das unter der Bezeichnung "PHENODUR PR 897" im Handel erhältlich ist, 30 Gew.-Teile höhermolekularer Polyester vom Alkydharztyp mit funktionellen Hydroxylgruppen, mit unverzweigten Molekülketten und einem Hydroxylgehalt von etwa 1,2 Gew.% (Handelsname "Desmophen 1700") und 100 Gew.-Teile Athylglykol als Lösungsmittel wurden auf einem Rühr-

gerät miteinander vermischt und bildeten darnach ein Überzugsmittel niedriger Viskosität.

Um die Sulfurierfestigkeit im Laboratorium zu prüfen, wurde dieses Überzugsmittel mit der üblichen Trockenauflage von ca. 6 g/m² auf gebräuchliches Weißblech (sowohl feuer- als auch elektrolytverzinnt) aufgetragen und 15 Minuten bei 200° C eingebrannt. Das Blech mit dem nun vernetzten Überzugsfilm wurde tiefgezogen und 2 Stunden bei 150° C in der nachstehend angeführten Sulfidlösung sterilisiert, die als Sulfid-Testlösung allgemein gebräuchlich ist und als Kriterium der Schwefelfestigkeit eines Überzuges für repräsentativ angesehen wird.

Zusammensetzung der verwendeten Sulfidlösung:

2 g	Na ₂ S
10 g	NaCl
10 g	Gelatine
978 g	Wasser

Diese Mischung wird mit einer Essigsäure (3 Gew.-%) auf einen pH-Wert von 6,5 bis 7,0 eingestellt.

Nach Durchführung dieses Testversuches wurde festgestellt, daß weder im tiefgeformten noch in dem nichtverformten Teil der überzogenen Probebleche die geringsten Anzeichen einer Marmorierung vorhanden waren. Das eingangs genannte Mischungsverhältnis des Bindemittelsystems brachte somit absolute Schwefelbeständigkeit und ausgezeichnete Tiefzugfestigkeit des Überzugsmittels.

B e i s p i e l 2:

80 Gew.-Teile Phenolformaldehydkondensationsprodukt der vorerwähnten Art und 20 Gew.-Teil eines höher-

molekularen Polyesters vom Alkydharztyp mit funktionellen Hydroxylgruppen, mit schwach verzweigten Molekülketten und einem Hydroxylgehalt von etwa 1,8 Gew.% (Handelsname "Desmophen 1800") wurden mit 100 Gew.-Teilen Äthylglykol als Lösungsmittel etwa 30 Minuten lang mittels eines Rührgerätes miteinander vermischt.

Dieses Überzugsmittel wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgetragen, gehärtet und getestet. Die Proben zeigten keinerlei Anzeichen einer Marmorierung, absolute Schwefelbeständigkeit und gute Tiefzugfestigkeit.

B e i s p i e l 3:

90 Gew.-Teile des vorerwähnten Phenolformaldehydkondensationsproduktes und 10 Gew.-Teile des Polyesters nach Beispiel 1 wurden gemeinsam mit einem Lösungsmittel, z.B. 100 Gew.-Teilen Butylglykol, miteinander vermischt. Dieses Überzugsmittel wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgetragen, gehärtet und getestet. Die Proben zeigten geringe Anzeichen einer Marmorierung und ausreichende Tiefzugfestigkeit.

B e i s p i e l 4:

50 Gew.-Teile des vorerwähnten Phenolformaldehydkondensationsproduktes und 50 Gew.-Teile des Polyesters nach Beispiel 1 wurden gemeinsam mit einem Lösungsmittel, z.B. 120 Gew.-Teilen Äthylglykol, vermischt. Dieses Überzugsmittel wurde, wie in Beispiel 1 angegeben, aufgetragen, gehärtet und getestet. Die Proben zeigten keinerlei Anzeichen einer Marmorierung, absolute Schwefelbeständigkeit und ausgezeichnete Tiefzug-eigenschaften.

Beispiel 5:

30 Gew.-Teile des vorerwähnten Phenolformaldehydkondensationsproduktes und 70 Gew.-Teile des Polyesters nach Beispiel 1 wurden gemeinsam mit einem Lösungsmittel, z.B. 100 Gew. Teilen Äthylglykol, vermischt. Dieses Überzugsmittel wurde entsprechend den Angaben in Beispiel 1 aufgetragen, gehärtet und getestet. Die Proben zeigten geringe Anzeichen einer Marmorierung und gute Tiefzugfestigkeit; der Überzugsfilm war jedoch, je nach Art des eingesetzten Polyesters des vorgenannten Typs, gegebenenfalls klebrig.

Beispiel 6:

70 Gew.-Teile eines verätherten Phenolformaldehydkondensationsproduktes, das unter der Bezeichnung "PHENODUR PR 722" im Handel erhältlich ist, und 30 Gew.-Teile des im Beispiel 1 genannten Polyesters wurden gemeinsam mit 100 Gew. Teilen Äthylglykol als Lösungsmittel auf einem Rührgerät miteinander vermischt. Dieses Überzugsmittel wurde entsprechend den Angaben in Beispiel 1 aufgetragen, gehärtet und getestet. Die Proben zeigten keinerlei Anzeichen einer Marmorierung, absolute Schwefelbeständigkeit und gute Tiefzugfestigkeit.

Ergänzend zu diesen Beispielen ist festzustellen, daß die Verwendung verschiedener wärmehärtbarer reaktionsfähiger Phenolformaldehydkondensationsprodukte (Resole), die auch nicht veräthert sein können, und bzw. oder die Verwendung verschiedener höhermolekularer Polyester vom Alkydharztyp mit funktionellen Hydroxylgruppen sowie die Verwendung verschiedener Lösungsmittel praktisch keinen Einfluß auf die Versuchsergebnisse analoger Beispiele hatte, bei welchen beispielsweise auch ein

8

stark verzweigter derartiger Polyester mit einem Hydroxylgehalt von etwa 7,5 Gew.% (Handelsname "Desmophen 800") und ein linearer derartiger Polyester mit einem Hydroxylgehalt von etwa 8,5 Gew.% (Handelsname "Desmophen 850") verwendet wurden. Auch eine Veränderung der Menge des verwendeten Lösungsmittels blieb ohne Einfluß auf die Qualität des getesteten Überzuges. Die Lösungsmittelmenge konnte somit der gewählten Auftragsart des Überzugsmittels, z.B. Walzen, Spritzen oder Streichen, angepaßt werden. Bevorzugt enthält jedoch das Überzugsmittel wenigstens 40 Gew.% Lösungsmittel, vorteilhaft 40 bis 60 Gew.% Bindemittelsystem.

Das erfindungsgemäße Überzugsmittel ergibt auf Weißblech oder Aluminium gold- oder silberfarbige Überzüge, kann aber nach Bedarf pigmentiert werden, z.B. mit Aluminiumpulver.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Wärmehärtbares Überzugsmittel, das als Emballagelack verwendbar ist, insbesondere Dosen- oder Tubeninnenlack für schwefelabspaltende Füllgüter, enthaltend ein Bindemittelsystem sowie gegebenenfalls wenigstens ein Lösungsmittel und bzw. oder übliche Zusatzstoffe, z.B. Gleitmittel, Pigmente und Verlaufmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelsystem 50 bis 95 Gew.% eines wärmehärtbaren reaktionsfähigen Phenolformaldehydkondensationsproduktes, das gegebenenfalls veräthert ist, und 50 bis 5 Gew.% eines höhermolekularen Polyesters vom Alkydharztyp mit funktionellen Hydroxylgruppen, hergestellt durch Kondensation von aliphatischen organischen zwei- oder mehrbasischen Säuren mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, z.B. Adipin- oder Sebacinsäure, gegebenenfalls mit einem Anteil von Phthalsäure und bzw. oder Fettsäuren, und zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, enthält.
2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelsystem 10 bis 30 Gew.% höhermolekularen Polyester vom Alkydharztyp mit funktionellen Hydroxylgruppen enthält.
3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelsystem höhermolekularen Polyester vom Alkydharztyp mit funktionellen Hydroxylgruppen mit unverzweigten oder schwachverzweigten Molekülketten und mit einem Hydroxylgehalt von höchstens 8,5 Gew.%, vorzugsweise zwischen 1,2 und 2,5 Gew.%, enthält.

2228288

10

4. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß
es 40 bis 60 Gew.% Bindemittelsystem enthält.

209853 / 1031

